



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 06 397 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 09 B 67/08**  
C 09 B 67/20  
C 09 D 11/02

⑳ Aktenzeichen: 198 06 397.0  
㉔ Anmeldetag: 17. 2. 98  
㉕ Offenlegungstag: 15. 10. 98

DE 198 06 397 A 1

⑥⑥ Innere Priorität:  
197 15 037. 3 11. 04. 97  
⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Ruff, Wolfgang, Dr., 70329 Stuttgart, DE; Reisacher,  
Hansulrich, Dr., 67133 Maxdorf, DE; Jesse,  
Joachim, Dr., 67256 Weisenheim, DE; Beßler, Erika,  
71691 Freiberg, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Pigmentzubereitungen in Granulatform auf Basis von mit Harzsäure/Harzseife-Gemischen belegten organischen Pigmenten
- ⑤⑦ Pigmentzubereitungen in Granulatform, bei denen die organischen Pigmentteilchen mit einem sauren Harz belegt sind, das als Gemisch von freier Harzsäure und Harzseife vorliegt, sowie Herstellung dieser Pigmentzubereitungen und ihre Verwendung zur Pigmentierung von Druckfarben.

DE 198 06 397 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pigmentzubereitungen in Granulatform, bei denen die organischen Pigmentteilchen mit einem sauren Harz belegt sind, das als Gemisch von freier Harzsäure und Harzseife vorliegt.

5 Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung dieser Pigmente und ihre Verwendung zum Pigmentieren von Druckfarben.

Es ist bekannt, organische Pigmente mit sauren Harzen zu belegen (EP-A-263 951, 311 560 und 313 360). Die Belegung mit dem Harz erfolgt dabei häufig in der Weise, daß das Harz in Form einer wäßrigen Alkaliresinatlösung zu einer neutralen oder alkalischen wäßrigen Pigmentsuspension gegeben und anschließend durch Ansäuern als Harzsäure auf 10 die Pigmentteilchen aufgefällt wird, wobei durch Zugabe von gelösten Metallsalzen die Harzsäure auch teilweise zur Harzseife umgewandelt wird. Die Pigmente werden dann durch Filtrieren und Trocknen als Pulver isoliert.

Die harzbelegten Pigmente, die bis zu 50 Gew.-% und mehr Harz enthalten, weisen vorteilhafte koloristische Eigenschaften, wie hohen Glanz, hohe Lasur und trotz des Harzgehaltes eine den harzfreien Pigmenten vergleichbare Farbstärke, sowie günstige rheologische Eigenschaften auf und werden meist zur Herstellung von Druckfarben, insbesondere 15 Buch- und Offsetdruckfarben, verwendet.

Pigmentgranulate zeichnen sich gegenüber pulverförmigen Pigmentpräparationen durch eine deutlich verringerte Staubbelästigung und ihre Rieselfähigkeit aus und gewinnen daher zunehmendes Interesse. Sie werden vorteilhaft hergestellt, indem das Pigment, gewünschtenfalls nach Vorbehandlung, als wasserfeuchter Filterkuchen isoliert wird, der anschließend durch eine Lochplatte gedrückt wird. Die folgende Trocknung kann z. B. kontinuierlich auf einem Bandtrockner erfolgen. Auf diese Weise werden Stranggranulate erhalten, die üblicherweise 0,3–0,8 cm dick und 0,5–2 cm 20 lang sind.

Die Granulierung bereitet jedoch bei Pigmenten mit hohem Harzanteil, insbesondere bei hoher Belegung mit Harzsäuren, Probleme, da der Filterkuchen meist nicht mehr die erforderliche Plastizität besitzt.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den genannten Mängeln abzuweichen und Pigmentzubereitungen mit 25 vorteilhaften Anwendungseigenschaften bereitzustellen.

Demgemäß wurden die Pigmentzubereitungen in Granulatform, bei denen die organischen Pigmentteilchen mit einem sauren Harz belegt sind, das als Gemisch von freier Harzsäure und Harzseife vorliegt, gefunden.

Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung dieser Pigmentzubereitungen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die in wäßrigem Medium suspendierten Pigmentteilchen mit einem Gemisch von Harzsäure und 30 Harzseife belegt, das harzbelegte Pigment auf einem Filtrationsaggregat isoliert, den feuchten Filterkuchen über eine Lochplatte granuliert und das Granulat trocknet.

Nicht zuletzt wurde die Verwendung dieser Pigmentzubereitungen zur Pigmentierung von Druckfarben gefunden.

Wesentlich für die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate ist, daß die organischen Pigmentteilchen mit einem Harzsäure/Harzseife-Gemisch belegt sind.

35 Überraschenderweise eignen sich mit dem erfindungsgemäßen Harzgemisch belegte organische Pigmente hervorragend zur Granulatherstellung.

In der Regel enthält dieses Harzgemisch 20 bis 90 mol-% Harzseife und 10 bis 80 mol-% Harzsäure.

Als Harzseife sind insbesondere das Zink- und das Calciumsalz des sauren Harzes geeignet. Selbstverständlich können auch Mischungen dieser Salze verwendet werden.

40 Bevorzugte Zusammensetzungen des Harzgemisches liegen im Fall der Zinkseifen bei 20 bis 75 mol-% Harzseife und 25 bis 80 mol-% Harzsäure und im Fall der Calciumseifen bei 30 bis 80 mol-% Harzseife und 25 bis 70 mol-% Harzsäure.

Als saures, d. h. Carboxylgruppen tragendes, Harz kann erfindungsgemäß ein natürliches, halbsynthetisches oder vollsynthetisches Harz verwendet werden, welches vorzugsweise eine Säurezahl  $\geq 100$  hat.

45 Beispiele für besonders geeignete Harze sind dabei Acrylat-, Polyester- und Phthalatharze und vor allem Kolophoniumharze wie Kolophonium selbst und seine allgemein bekannten Derivate, z. B. dimerisiertes, polymerisiertes, hydriertes und disproportioniertes Kolophonium und die Umsetzungsprodukte mit Malein- und Fumarsäure.

Der Harzanteil beträgt bei den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in der Regel 20 bis 55 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%.

50 Je höher der Harzanteil ist, desto größer sollte der Gehalt an Harzseife sein. Bei Harzanteilen  $\geq 50$  Gew.-% liegt das saure Harz daher vorzugsweise zu  $\geq 40$  mol-% als Harzseife vor.

Als Pigment kommen alle organischen Pigmente in feinteiliger Form in Betracht. Geeignete Pigmentklassen sind beispielsweise Monoazo-, Disazo-, Anthrachinon-, Anthrapyrimidin-, Chinacridon-, Chinophthalon-, Diktopyrololopyrrol-, Dioxazin-, Flavanthron-, Indanthron-, Isoindolin-, Isoviolanthron-, Perinon-, Perylen-, Phthalocyanin-, Pyranthron-, 55 und Thioindigopigmente sowie deren Mischungen.

Von besonderem Interesse sind nichtverlackte Azopigmente, wobei  $\beta$ -Naphthol- und Naphthol-AS-Pigmente als Monoazopigmente und Bisacetessigsäurearylid-, Disazopyrazolon- und insbesondere Diarylgelbpigmente als Disazopigmente aufgeführt sein sollen.

Beispielhaft seien folgende Pigmente aus den einzelnen Klassen genannt:

- 60 – Monoazopigmente:  
C.I. Pigment Brown 25;  
C.I. Pigment Orange 1, 5, 36 und 67;  
C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 112, 146, 170 und 184;  
65 C.I. Pigment Yellow 1, 2, 3, 73, 74, 65 und 97;  
– Disazopigmente:  
C.I. Pigmente Orange 16 und 34;  
C.I. Pigment Red 144 und 166;

C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 17, 83, 106, 113, 114, 126, 127, 174, 176 und 188; - Anthrachinonpigmente:	
C.I. Pigment Yellow 147;	
C.I. Pigment Violet 31;	
- Anthrapyrimidinpigmente:	5
C.I. Pigment Yellow 108;	
- Chinacridonpigmente:	
C.I. Pigment Red 122 und 202;	
C.I. Pigment Violet 19;	
- Chinophthalonpigmente:	10
C.I. Pigment Yellow 138;	
- Dioxazinpigmente:	
C.I. Pigment Violet 23 und 37;	
Flavanthronpigmente:	
C.I. Pigment Yellow 24;	15
- Indanthronpigmente:	
C.I. Pigment Blue 60 und 64;	
- Isoindolinpigmente:	
C.I. Pigment Orange 69;	
C.I. Pigment Red 260;	20
C.I. Pigment Yellow 139 und 185;	
- Isoindolinonpigmente:	
C.I. Pigment Yellow 109, 110 und 173;	
- Perinonpigmente:	25
C.I. Pigment Orange 43;	
C.I. Pigment Red 194;	
- Perylenpigmente:	
C.I. Pigment Black 31 und 32;	
C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179, 190 und 224;	
C.I. Pigment Violet 29;	30
- Phthalocyaninpigmente:	
C.I. Pigment Blue 15, 15 : 1, 15 : 2, 15 : 3, 15 : 4, 15 : 6 und 16;	
C.I. Pigment Green 7 und 36;	
- Pyranthronpigmente:	35
C.I. Pigment Orange 51;	
C.I. Pigment Red 216;	
- Thioindigopigmente:	
C.I. Pigment Red 88;	
- C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz);	
- C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb).	40

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen auch weitere für das jeweilige Pigment übliche Zusatzstoffe enthalten. Im Fall der Azopigmente sei beispielsweise auf bekannte Kupplungshilfsmittel wie oberflächenaktive Additive, langkettige Fettsäuren und Amine und kristallisationshemmende Zusätze wie das Kupplungsprodukt aus bisdiazotierter 4,4'-Diaminodiphenyl-2,2'-disulfonsäure und Acetessigsäure-m-xylylid (EP-A-263 951) verwiesen. Diese Hilfsmittel können in bis zu 15 Gew.-% in den Pigmentzubereitungen enthalten sein. 45

Die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate können vorteilhaft nach dem ebenfalls erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren erhalten werden, indem man die in vorzugsweise alkalisch-wässrigem Medium suspendierten Pigmentteilchen mit dem Harzsäure/Harzseife-Gemisch belegt, das harzbelegte Pigment anschließend auf einem Filtrieraggregat isoliert, den feuchten Filterkuchen über eine Lochplatte granuliert und das Granulat trocknet. 50

Es wurde gefunden, daß das Verhältnis Harzsäure/Harzseife nicht nur vom pH-Wert der Pigmentsuspension, sondern auch von dem für die Seifenbildung verwendeten Metall abhängt.

So liegen z. B. bei der Belegung von C.I. Pigment Yellow 13 mit teilhydriertem Kolophoniumharz bei Verwendung dem sauren Harz mindestens äquivalenter Mengen Metallsalz für die bevorzugten Metalle Calcium und Zink in Abhängigkeit vom pH-Wert im allgemeinen etwa folgende Molverhältnisse Harzsäure/Harzseife beim harzbelegten Pigment vor: 55

pH-Wert	Harzsäure/Calciumseife	pH-Wert	Harzsäure/Zinkseife
8	0/100	6	0/100
7,5	10/90	5,5	15/85
7	25/75	5	55/45
6,5	45/55	4,75	90/10
6	65/35		
5,5	85/15		
5	90/10		

Es gibt daher zwei Verfahrensvarianten, um die Pigmentteilchen gezielt mit dem jeweils gewünschten Harzsäure/Harzseife-Gemisch zu belegen.

Gemäß Variante (a) kann man so vorgehen, daß man das zur Bildung der Harzseife verwendete Metallsalz in der Menge einsetzt, die dem in die Harzseife umzuwandelnden Anteil des Harzes entspricht, und den pH-Wert der Pigmentsuspension so einstellt, daß das Metallsalz quantitativ umgesetzt wird.

Gemäß Variante (b) kann man so vorgehen, daß man einen Überschuß an Metallsalz einsetzt und den pH-Wert der Pigmentsuspension so einstellt, daß das Metallsalz nur in dem Ausmaß umgesetzt wird, wie es dem gewünschten Verhältnis von Harzseife zu Harzsäure entspricht.

Verfahrens technisch geht man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Man stellt die wäßrige Pigmentsuspension (die z. B. im Fall der Azopigmente vorteilhaft der bei der Pigmentsynthese anfallenden Suspension entsprechen kann) zunächst alkalisch, d. h. in der Regel auf einen pH-Wert von 7 bis 13, vorzugsweise 9 bis 12, und gibt dann eine alkalisch-wäßrige Lösung des sauren Harzes (Alkaliresinatlösung) zu. Der pH-Wert der Suspension liegt nach der Harzzugabe üblicherweise bei 9 bis 12.

Dann erhitzt man die Suspension auf etwa 90 bis 100°C. Diese Hitzebehandlung dauert im allgemeinen 15 bis 60 min.

Anschließend gibt man eine wäßrige Lösung des zur Seifenbildung ausgewählten Metallsalzes (z. B. Zinksulfat oder Calciumchlorid) zu und stellt, gewünschtenfalls nach weiterem etwa 15 bis 60 minütigen Erhitzen, den pH-Wert durch Zugabe einer Säure, bevorzugt verdünnter Salzsäure, auf üblicherweise 3 bis 8, bevorzugt 4, 5 bis 7, ein.

Gewünschtenfalls nach weiterem kurzen Erhitzen oder Nachrühren filtriert man das harzbelegte Pigment ab, granuliert den feuchten Filterkuchen und trocknet das Granulat.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in Granulatform eignen sich vorteilhaft zur Pigmentierung von Druckfarben, insbesondere auch Buch- und Offsetdruckfarben, und zeichnen sich dabei durch vorteilhafte Anwendungseigenschaften, insbesondere guten Glanz, hohe Farbstärke, gute Viskosität und leichte Dispergierbarkeit im Anwendungsmedium aus.

## Beispiele

### I) Herstellung erfindungsgemäßer Pigmentzubereitungen

#### Beispiele 1 bis 7

Zunächst wurde C.I. Pigment Yellow 13 auf folgende Weise hergestellt:

Zur Herstellung der Tetrazokomponente wurde eine Suspension von 28 g 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyl (3,3'-Dichlorbenzidin) in 600 ml 1 n Salzsäure bei 0°C mit 15,3 g Natriumnitrit versetzt. Überschüssige salpetrige Säure wurde anschließend mit Amidosulfonsäure entfernt, dann wurde die Lösung filtriert.

Zur Herstellung der Kupplungskomponente wurden 47,6 g Acetessigsäure-2,4-dimethylanilid in 305 ml 1,5 n Natronlauge gelöst.

Im Kupplungsgefäß wurden 310 ml 0,5 n Essigsäure vorgelegt. Dann wurde so viel Kupplungskomponente zugegeben, bis ein pH-Wert von 5,0 erreicht war. Danach wurden die Tetrazokomponente und die restliche Kupplungskomponente gleichzeitig zugegeben, wobei der pH-Wert bei 4,5 und die Temperatur bei 20°C gehalten wurde.

Nach beendeter Kupplung wurde durch Zugabe von 17 ml 25 gew.-%iger Natronlauge ein pH-Wert von 11 eingestellt, dann wurde eine Tetrazokomponente, die durch Tetrazotierung von 1,2 g 4,4'-Diamidodiphenyl-2,2'-disulfonsäure in 16 ml 1 n Salzsäure bei 0°C mit 0,5 g Natriumnitrit hergestellt wurde, zugegeben.

Nach vollständiger Umsetzung des Tetrazoniumsalzes wurde eine Lösung von x g teilhydriertem Kolophoniumharz (Staybelite® E-Resin, Fa. Hercules) in x<sub>1</sub> ml 0,3 n Natronlauge unter Rühren zur Pigmentsuspension gegeben.

Nach 30 minütigem Erhitzen auf 100°C wurden y g des Metallsalzes M, gelöst in y<sub>1</sub> ml Wasser, unter Rühren zugegeben.

Nach weiterem 15 minütigen Erhitzen auf 100°C und anschließendem Abkühlen auf 80°C wurde der pH-Wert der Suspension durch Zugabe von 1 n Salzsäure auf den Wert W eingestellt.

Nach kurzem Nachrühren und Abkühlen auf 50°C wurde das harzbelegte Pigment abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit einer Handpresse durch eine Lochplatte (Lochdurchmesser 0,4 cm) gedrückt, was in allen Beispielen problemlos möglich war. Das Granulat wurde dann bei 60°C getrocknet.

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Bsp	x g Harz	x <sub>1</sub> ml Wasser	y g	Metallsalz M	y <sub>1</sub> ml H <sub>2</sub> O	pH-Wert	Pigmentgranulat		
							Harzgehalt in Gew.-%	Metallgehalt in Gew.-%	Verhältnis Harzsäure/Harzseife in mol.-%
1	52,5	650	19,3	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	200	5	40	Zn: 1,9	56/44
2	52,5	650	7,7	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	100	6	40	Zn: 1,2	73/27
3	52,3	650	13,1	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	150	7	40	Ca: 2,0	25/75
4	52,3	650	13,1	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	150	6	40	Ca: 1,0	62/38
5	64,2	790	16,0	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	150	6	45	Ca: 1,0	66/34
6	78,5	970	19,7	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	200	6,5	50	Ca: 1,8	44/56
7	95,8	1180	23,1	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	230	6,5	55	Ca: 2,0	43/57
V	42,3	5,20	-	-	-	4,5	35	-	100/0

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

## II) Beurteilung der Anwendungseigenschaften

Zur Beurteilung der Anwendungseigenschaften wurden Druckfarben hergestellt, indem jeweils 7,5 g des harzbelegten Pigments in 42,5 g eines Firnis aus 40 Gew.-% kolophoniummodifiziertem Phenolharz, 27 Gew.-% Lackleinöl und 33 Gew.-% Mineralöl PKWF 6/9 (Fa. Haltermann) eingerührt und dann mit einem Dispermat-Dissolver (Zahnscheiben-

durchmesser 0,3 cm, 12000 U/(min) 10 min bei 50°C dispergiert wurden. Anschließend wurde die vordispergierte Paste auf einem Drei-Walzenstuhl SDY 200 (Fa. Bühler) dreimal bei 10 bar Anpreßdruck der Walzen angerieben.

## Farbstärke

10

Die Bestimmung der Farbstärke (Abgabe als Färbäquivalente FAE) erfolgte über die Weißaufhellung der jeweiligen Druckfarbe mit einer Weißpaste. Dazu wurden 0,5 g Druckfarbe mit 10 g einer 40 gew.-%ig pigmentierten Weißpaste auf einem Tellerreißer JEL 25/53 (Fa. Engelsmann) durch 4 x 35 Umdrehungen gemischt.

Der analogen Präparation mit dem nur mit Harzsäure belegten Pigment V wurde dabei der FAE-Wert 100 (Standard) zugeordnet. FAE-Werte < 100 bedeuten eine höhere Farbstärke als beim Standard, FAE-Werte > 100 entsprechend eine kleinere Farbstärke.

## Glanz

Die Messung des Glanzes erfolgte an einer 100 µ-Abrakelung der jeweiligen Druckfarbe auf Karton (74 h bei 25°C getrocknet) mit einem Glanzmeßgerät micro-Tri-gloss (Fa. Byk-Gardher) bei einem Meßwinkel von 60°.

## Viskosität

Die Bestimmung der Viskosität der jeweiligen Druckfarbe erfolgte mit einem Rheometer Rheo Stress RS 100 (Fa. Haake).

Die Ergebnisse dieser Prüfungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

30

Druckfarben mit dem Pigment aus Bsp.	Farbstärke	Glanz	Viskosität
	FAE-Wert		[Pa·s]
1	103	76	84
2	101	76	79
3	98	61	56
4	98	77	57
5	105	77	53
6	116	74	61
7	130	77	55
V	100	76	32

50

## Patentansprüche

1. Pigmentzubereitungen in Granulatform, bei denen die organischen Pigmentteilchen mit einem sauren Harz belegt sind, das als Gemisch von freier Harzsäure und Harzseife vorliegt.
2. Pigmentzubereitungen nach Anspruch 1, bei denen das Harzgemisch 20 bis 90 mol.-% Harzseife und 10 bis 80 mol.-% Harzsäure enthält.
3. Pigmentzubereitungen nach Anspruch 1 oder 2, die als Harzseife das Zink- oder Calciumsalz des sauren Harzes oder ein Gemisch dieser Salze enthalten.
4. Pigmentzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen das saure Harz ein natürliches, halbsynthetisches oder vollsynthetisches Harz mit einer Säurezahl  $\geq 100$  ist.
5. Pigmentzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei denen das saure Harz ein Harz auf der Basis von Kolophonium ist.
6. Pigmentzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 5, die 20 bis 55 Gew.-% des Harzgemisches enthalten.
7. Pigmentzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 6, die als organisches Pigment ein nicht verlacktes Azopigment enthalten.
8. Verfahren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die in wäßrigem Medium suspendierten Pigmentteilchen mit dem Gemisch von Harzsäure und Harzseife belegt, das harzbelegte Pigment auf einem Filtrationsaggregat isoliert, den feuchten Filterkuchen über eine Lochplatte granuliert und das Granulat trocknet.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pigmentteilchen mit dem Gemisch von Harzsäure und Harzseife belegt, indem man (a) das zur Bildung der Harzseife verwendete Metallsalz in der Menge einsetzt, die dem in die Harzseife umzuwandelnden Anteil des Harzes entspricht, und den pH-Wert der Pigmentsuspension so einstellt, daß das Metallsalz quantitativ umgesetzt wird, oder (b) einen Überschuß an Metallsalz einsetzt und den pH-Wert der Pigmentsuspension so einstellt, daß das Metallsalz nur in dem Ausmaß umgesetzt wird, wie es dem gewünschten Verhältnis von Harzseife zu Harzsäure entspricht. 5
10. Verwendung von Pigmentzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zur Pigmentierung von Druckfarben.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65